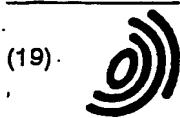


D2



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 201 640 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
02.05.2002 Bulletin 2002/18

(51) Int Cl.7: C07C 67/03, C07C 69/54,
C07C 69/013

(21) Numéro de dépôt: 01402646.2

(22) Date de dépôt: 12.10.2001

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeur: Paul, Jean-Michel
57070 Metz (FR)

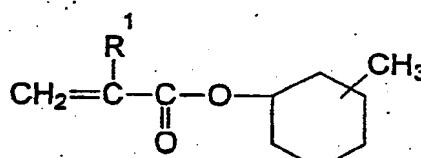
(30) Priorité: 25.10.2000 FR 0013672

(74) Mandataire: Rieux, Michel et al
ATOFINA,
4/8, cours Michelet,
La Défense 10
92091 Paris La Défense Cedex (FR)

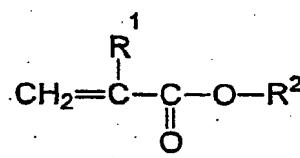
(71) Demandeur: Atofina
92800 Puteaux (FR)

(54) Procédé de fabrication de (méth)acrylates de méthylcyclohexyle

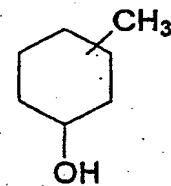
(57) On prépare un (méth)acrylate de méthylcyclohexyle de formule (I) en faisant réagir un (méth)acrylate léger (II) avec un alcool (III), en présence d'un catalyseur de transestérification choisi parmi les alcoolates de titane, d'étain, de zirconium, de magnésium, de calcium, de lithium, de potassium ou de sodium ; les chélates de zirconium, de calcium, de magnésium et de lithium avec des composés 1,3-dicarbonyle ; les dialkoxydes d'étain, les dialkyldialcoxydes d'étain, les dialkyldiesters d'étain et les distannoxyanes ; et les hydroxydes de magnésium, de calcium et de lithium.



(I)



(II)

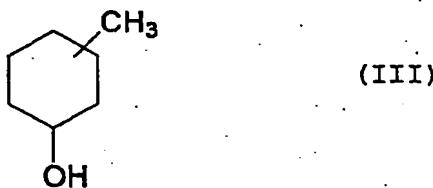


(III)

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$; le groupe CH_3 substituant du radical cyclohexyle dans (I) et (III) pouvant occuper indifféremment les positions ortho, méta ou para ; et $\text{R}^2 = \text{alkyle en C}_1\text{-C}_4$.

EP 1 201 640 A1

BEST AVAILABLE COPY



10 dans laquelle le groupe CH₃ substituant du radical cyclohexyle peut occuper indifféremment les positions ortho, méta ou para par rapport au groupement OH, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme catalyseur de transestérification, un composé choisi parmi :

- 15 - les alcoolates de titane, d'étain, de zirconium, de magnésium, de calcium, de lithium, de potassium ou de sodium ;
 - les chélates de zirconium, de calcium, de magnésium et de lithium avec des composés 1,3-dicarboxyle ;
 - les dialkoxydes d'étain, les dialkyldialcoxydes d'étain, les dialkyldiesters d'étain et les distannoxanes ; et
 - les hydroxydes de magnésium, de calcium et de lithium.

[0006] L'alcool (III) peut être pris sous sa forme à isomères purs cis ou trans ou de mélanges cis/trans.

20 [0007] On obtient des mélanges d'isomères de position du composé (I) lorsque l'on a engagé des mélanges d'isomères de position de l'alcool (III).

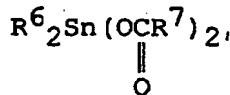
[0008] Des exemples d'alcoolates sont les titanates de tétraalkyle Ti(OR¹)₄ avec R¹ représentant méthyle, éthyle, butyle, isopropyle, 2-éthylhexyle ; les alcoolates de magnésium Mg(OR²)₂, R² représentant un reste alkyle en C₁-C₄, par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, butyle.

25 [0009] Des exemples de chélates sont les acétylacétонates de zirconium, de calcium, de magnésium et de lithium.

[0010] Les dialkoxydes d'étain sont notamment les composés de formule R³₂SnO, dans laquelle R³ représente un reste alkyle en C₁-C₃₀, un exemple étant le di-n-butyroxyde d'étain Bu₂SnO (DBTO).

[0011] Les dialkyldialcoxydes d'étain sont notamment les composés de formule R⁴₂Sn(OR⁵)₂, dans laquelle R⁴ et R⁵ représentent chacun indépendamment un reste alkyle en C₁-C₃₀.

30 [0012] Les dialkyldiesters d'étain sont notamment les composés de formule



, dans laquelle R⁶ et R⁷ représentent chacun indépendamment alkyle en C₁-C₃₀, des exemples de ces composés étant le dibutyl dilaurate d'étain et le dibutyl diacétate d'étain.

40 [0013] Les distannoxanes sont notamment les composés de formule XR⁸₂SnOSnR⁸₂Y, dans laquelle X et Y représentent chacun indépendamment Cl, Br, NCS ou OH ; et les R⁸ représentent chacun alkyle en C₁-C₈, tel que méthyle ou butyle. A titre d'exemple, on peut citer le tétrabutyl dichlorodistannoxane.

[0014] Conformément à la présente invention, on utilise notamment une quantité de catalyseur comprise entre 10⁻³ et 5 x 10⁻² mole, en particulier comprise entre 5 x 10⁻³ et 5 x 10⁻² mole, par mole d'alcool de formule (III).

45 [0015] Le(méth)acrylate léger (II) est par exemple le (méth)acrylate de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, d'isobutyle ou de tert.-butyle, étant en particulier le (méth)acrylate de méthyle.

[0016] La réaction du procédé de la présente invention peut être effectuée en présence d'un excès de l'un ou l'autre des réactifs. Il est cependant préférable d'opérer en présence d'un excès d'ester léger (II).

[0017] Ainsi, le rapport molaire ester léger (II)/alcool (III) peut être compris entre 0,7 et 7, de préférence entre 2 et 4.

50 [0018] Par ailleurs, on conduit la réaction du procédé de l'invention généralement en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation, lequel est choisi notamment parmi la phénothiazine, le butyldithiocarbamate de cuivre, l'éther monométhylque d'hydroquinone, l'hydroquinone, le ditertiobutylparacrésol, le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO), le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (4-hydroxy-TEMPO), le 4-méthoxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (4-méthoxy-TEMPO), le 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (4-oxo-TEMPO), et leurs dérivés en toutes proportions.

55 [0019] On introduit le ou les inhibiteurs de polymérisation à raison notamment de 0,05 à 0,5 % en masse par rapport à l'alcool de formule (III).

[0020] On conduit la réaction du procédé de l'invention de préférence sous pression réduite afin de maintenir la température du mélange réactionnel en dessous de 120°C.

EP 1 201 640 A1

[0034] Le méthacrylate de 3-méthylcyclohexyle obtenu en final est un mélange d'isomères cis-trans. Il a été caractérisé par RMN.

EXEMPLES 2 à 7 :

[0035] Dans les mêmes conditions générales qu'à l'Exemple 1, mais en faisant varier le rapport molaire MAM/alcool (III), la nature de l'alcool (III), la nature du catalyseur et le taux de ce dernier, on a préparé six composés ou mélanges de composés de l'invention.

[0036] Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

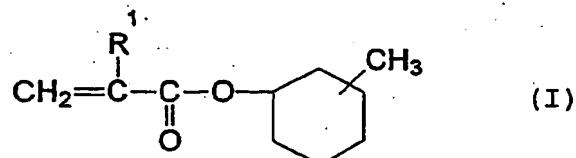
55

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un (méth)acrylate de méthylcyclohexyle de formule (I) :

5

10



dans laquelle :

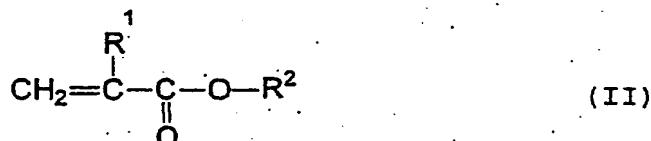
15

- R^1 représente H ou CH_3 ;
- le groupe CH_3 substituant du radical cyclohexyle pouvant occuper indifféremment les positions ortho, méta ou para par rapport au groupement (méth)acryloyloxy,

20

suyvant lequel on fait réagir, en présence d'un catalyseur de transestérification, un (méth)acrylate léger de formule (II) :

25



30

dans laquelle :

35

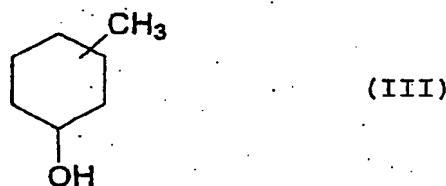
- R^1 est tel que défini ci-dessus ; et
- R^2 représente un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$,

35

avec au moins un alcool de formule (III) :

40

45



dans laquelle le groupe CH_3 substituant du radical cyclohexyle peut occuper indifféremment les positions ortho, méta ou para par rapport au groupement OH,

50

caractérisé par le fait que l'on utilise, comme catalyseur de transestérification, un composé choisi parmi les alcoolates de titane, d'étain, de zirconium, de magnésium, de calcium, de lithium, de potassium ou de sodium ; les chélates de zirconium, de calcium, de magnésium et de lithium avec des composés 1,3-dicarbonyle ; les dialkyl oxydes d'étain, les dialkyl dialcoxydes d'étain, les dialkyldiesters d'étain et les distannoxanes ; et les hydroxydes de magnésium, de calcium et de lithium.

55

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme catalyseur, un composé choisi parmi les titanates de tétraalkyle $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$ avec R^1 représentant méthyle, éthyle, butyle, isopropyle, 2-éthyl-hexyle ; les alcoolates de magnésium $\text{Mg}(\text{OR}^2)_2$, R^2 représentant un reste alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, butyle ; les acétylacéttones de zirconium, de calcium, de magnésium et de lithium ; le di-n-butyloxyde



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 01 40 2646

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Y	US 5 072 027 A (AKIHIRO KOBAYASHI) 10 décembre 1991 (1991-12-10) * colonne 4, ligne 1 - ligne 64 * * colonne 6 - colonne 17; exemples 2,6 * * colonne 7, ligne 19 - ligne 32 * * colonne 18 - colonne 20; revendications * -----	1-13	C07C67/03 C07C69/54 C07C69/013
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 14, 22 décembre 1999 (1999-12-22) & JP 11 246479 A (NISSEI KAGAKU KOGYO KIASAHI CHEM IND CO LTD), 14 septembre 1999 (1999-09-14) * abrégé *	1-13	
Y	FR 2 602 229 A (SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A.) 5 février 1988 (1988-02-05) * page 1, ligne 17 - page 2, ligne 4 * * page 2, ligne 23 - page 3, ligne 5 * * page 3, ligne 13 - ligne 16 * * page 6 - page 7; revendications *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Y	EP 0 781 758 A (CPS CHEMICAL COMPANY) 2 juillet 1997 (1997-07-02) * page 5, ligne 10 - ligne 11 * * page 5, ligne 29 - ligne 34 * * page 6, ligne 16 - ligne 27 * * page 7, ligne 35 - ligne 56 * * page 8, ligne 5 - ligne 15 * * page 9 - page 11; exemples 1-9 * * page 11 - page 13; revendications * -----	1-12 -/-	C07C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	19 décembre 2001	Wright, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : antécédent technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant		

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 01 40 2646

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

19-12-2001

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5072027	A	10-12-1991	JP 2101042 A JP 2101043 A JP 2101044 A	12-04-1990 12-04-1990 12-04-1990
JP 11246479	A	14-09-1999	JP 2949150 B2	13-09-1999
FR 2602229	A	05-02-1988	FR 2602229 A1 DE 3725344 A1 GB 2194944 A ,B IT 1211673 B JP 63035543 A NL 8701639 A	05-02-1988 11-02-1988 23-03-1988 03-11-1989 16-02-1988 16-02-1988
EP 781758	A	02-07-1997	US 5606103 A AT 200477 T CA 2171258 A1 DE 69612471 D1 DE 69612471 T2 DK 781758 T3 EP 0781758 A1 ES 2157417 T3 JP 9183751 A	25-02-1997 15-04-2001 29-06-1997 17-05-2001 26-07-2001 23-07-2001 02-07-1997 16-08-2001 15-07-1997
EP 968995	A	05-01-2000	JP 2000016966 A EP 0968995 A1 US 6147252 A	18-01-2000 05-01-2000 14-11-2000

EPO FORM N°0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82